سنتز نانو ماده‌ی مرکب HA/YSZ در سیمان دندانی GIC به‌منظور بهبود آزادسازی فلوراید*

سحر صالحی[۱] قدیر رجب زاده[۲] علی نعمتی[۳] مهران صولتی هشجین[٤]

چکیده

هدف از انجام این پژوهش، سنتز نانو ماده‌ی مرکب هیدروکسی آپاتایت/زیرکونیای پایدار شده با ایتریا (HA/YSZ) به‌روش سُل- ژِل و افزودن آن به سیمان‌های دندانی گلاس اینومِر (GIC) به‌منظور بهبود آزادسازی فلوراید در GIC می‌باشد. آزمایش‌ها به‌روش طرّاحی مخلوط (MD) انجام شدند، و تحلیل نتایج با استفاده از نرم‌افزار مینی‌تَب ١٤ صورت گرفت. بر اساس نتایج به‌دست آوده، ترکیب ۲۵/۸۹ درصد وزنی HA به‌همراه ۷۰/۲٤ درصد وزنی ZrO_2 و ۳/۸٦ درصد وزنی Y_2O_3، بهترین الگوی آزادسازی فلوراید را نشان داد. با افزودن نسبت وزنی بهینه از نانو ماده‌ی مرکب سنتز شده به پودر GIC، میزان آزادسازی فلوراید در بازه‌ی زمانی ٥٦ روز غوطه‌وری از ppm ۷ به ppm ۱۸ افزایش یافت.

واژه‌های کلیدی سیمان دندانی، شیشه‌ی اینومر، آزادسازی فلوراید، نانو ماده‌ی مرکب.

Synthesis of the HA/YSZ Nanocomposite to Enhance GIC Fluoride Release

S. Salehi Gh. Rajabzadeh A. Nemati M. Solati Hashjin

Abstract

The present research aims to synthesize the HA/YSZ composite and to formulate HA/YSZ-GIC for improving the fluoride release of the set cement. Experiments were performed by mixture design (MD) method, and data analysis was carried out by mini- tab 14 software. The results showed that the combination of 25.891wt.% HA, 70.246wt.% ZrO_2 and 3.86wt.% Y_2O_3 has desirable fluoride release profile. Combination of HA/YSZ-GIC in the optimized formulation improved the fluoride release from 7 ppm to 18 ppm after immesrsion for 56 days.

Key Words Dental Cement, Glass ionomer, Fluoride release, Nanocomposite.

* نسخه‌ی نخست مقاله در تاریخ ۹۱/۳/۳ و نسخه‌ی پایانی آن در تاریخ ۹۱/۱۰/۱۱ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) نویسنده‌ی مسئول: دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی مواد، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات

(۲) دانشیار، گروه فناوری نانو، پژوهشکده علوم و صنایع غذایی

(۳) دانشیار، دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف

(٤) دانشیار، گروه بیومتریال، دانشکده مهندسی پزشکی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر

مقدمه

در میان طیف گسترده‌ای از پرکننده‌های دندانی نظیر آمالگام، رزین‌هایی از جنس مواد مرکب، سیمان شیشه‌ای اینومر (GIC) و رزین‌های اصلاح شده با پلی‌اسید، سیمان دندانی GIC به‌دلیل قابلیّت آزادسازی فلوراید و خصوصیّات زیست‌سازگاری خوب، از جایگاه ویژه‌ای برخوردار است.

سیمان شیشه‌ای اینومر برای نخستین بار در دهه‌ی ۱۹۶۰ توسط ویلسون و با استفاده از پودر شیشه و کربوکسیلیک اسیدها به‌عنوان اینومر، تهیه شد [1,2]. GIC به دلیل خصوصیّات منحصر به فرد نظیر چسبندگی به سطح دندانِ تر، خاصیّت ضد پوسیدگی (به‌دلیل داشتن فلوراید)، انبساط حرارتی نزدیک به دندان، تشابه رنگی و پیوند مستقیم با بافت دندان، قابلیّت زیست‌سازگاری و خاصیّت ضد باکتری، جای‌گزین مناسبی برای پرکننده‌های آمالگامی که با چالش‌های جدی در زمینه‌ی سلامتی مواجه‌اند، محسوب می‌شود [1,2]. افزون بر این، این نوع از سیمان گزینه‌ی مناسبی برای سیمان‌های فسفاتی به‌حساب می‌آیند.

امروزه آزادسازی فلوراید و اثر ضد پوسیدگی آن به‌دلیل توجه مردم به روش‌های کاهش پوسیدگی دندان، اهمیّت ویژه‌ای یافته است. ثابت شده است که فلوراید آزاد شده در رمینرالیزاسیون پوسیدگی اولیّه در محیط دندان مؤثر بوده و از بروز پوسیدگی ثانویه جلوگیری می‌کند. از سوی دیگر، یون فلوراید میکروارگانیسم‌های موّلد پوسیدگی را مهار کرده و از این طریق، پوسیدگی دندان را پیش‌گیری می‌کند. پژوهش‌های انجام گرفته نشان می‌دهند که وجود ۰/۱ $M.L^{-1}$ فلوراید سبب توقف کامل فرایند پوسیدگی دندان می‌شود [3].

با وجود خصوصیّات منحصر به فرد سیمان دندانی GIC، این ماده دارای مشکلاتی از جمله خواص مکانیکی نامناسب نظیر تردی و استحکام پایین، می‌باشد. بنابراین، پژوهش‌گران با افزودن موادی نظیر هیدروکسی آپاتایت (HA)، زیرکونیا (ZrO_2)، فلور آپاتایت، هیدروکسی آپاتایت/زیرکونیا پایدار شده با ایتریا (HA/YSZ)، سعی کرده‌اند تا خواص مکانیکی آن را بهبود بخشند [1,2]. استفاده از HA به‌دلیل شباهت ساختاری و شیمیایی با مینای دندان، همواره گزینه‌ی مناسبی برای بهبود خواص مکانیکی GIC بوده است. تحقیقات نشان داده‌اند که اتصال هیدروکسی آپاتایت به GIC از طریق واکنش گروه‌های کربوکسیلات پلی‌اسید GIC با یون کلسیم از ساختار هیدروکسی آپاتایت صورت می‌گیرد. این اتصال نه تنها سبب بهبود خواص زیست‌سازگاری سیمان می‌شود، بهبود خواص مکانیکی سیمان نیز به‌دنبال دارد [4,5].

زیرکونیا به‌دلیل زیست‌سازگاری و خصوصیّات مکانیکی مناسب، پایداری ابعادی بالا و شباهت رنگ آن با دندان (از سفید تا زرد)، گزینه‌ی مناسبی برای کاربردهای دندان‌پزشکی است. فازهای مختلف زیرکونیا دارای شبکه‌های مُنوکلینیک، تتراگونال و مکعبی هستند و از میان آن‌ها، شکل تتراگونال آن بالاترین میزان استحکام و چقرمگی را دارد. فاز تتراگونال زیرکونیا در دمای اتاق ناپایدار است و از ایتریا برای پایدارسازی آن استفاده می‌شود [6,10].

سرامیک‌های هیدروکسی آپاتایت چقرمگی پایینی دارند. مواد مرکب زیرکونیا/هیدروکسی آپاتایت برای بهبود خواص اتصال به بافت و افزایش چقرمگی هیدروکسی آپاتایت استفاده شده‌اند [11]. با توجه به خصوصیّات زیست‌سازگاری مناسب هیدروکسی آپاتایت و خواص مکانیکی عالی زیرکونیا، به‌نظر می‌رسد که نانوماده‌ی مرکب HA/ZrO_2 گزینه‌ی مناسبی به‌عنوان ماده‌ی پرکننده‌ی GIC باشد [4].

از روش‌های مختلفی برای سنتز HA/YSZ استفاده شده است که در این میان می‌توان به فرایندهای رسوب‌گیری، [12]، و حالت جامد، [13]، اشاره نمود. این روش‌ها مشکلاتی از جمله دشواری کنترل فرایند و

هزینه‌ی بالا، دارند. به‌تازگی روش سُل- ژِل به‌دلیل ویژگی‌های ذاتی آن نسبت به سایر روش‌ها، کاربرد گسترده‌ای یافته است [14]. مقایسه‌ی این فرایندها نشان می‌دهد که محصول حاصل از فرایند سُل- ژِل از لحاظ شیمی‌فیزیکی نسبت به سایر روش‌ها دارای یکنواختی بیش‌تری است. افزون بر این، این روش تقریباً در شرایط pH خنثی قابل انجام بوده و به عملیّات حرارتی در دماهای بالا نیازی ندارد و به‌این ترتیب، محصول حاصل دارای سطح ویژه‌ی بالاتری است [15].

با وجود تمام مزیت‌های فوق‌الذکر و به‌دلیل دشواری‌های موجود در پایدارسازی زیرکونیا در فاز تتراگونال، در بیش‌تر موارد برای سنتز نانو ماده‌ی مرکب HA/YSZ از توزیع سُل خریداری شده‌ی ZrO_2 یا ذرات $t\text{-}ZrO_2$ در سُل سنتز شده‌ی HA استفاده می‌شود. تحقیقات اندکی در زمینه‌ی سنتز هم‌زمان سُل زیرکونیا و هیدروکسی آپاتایت انجام شده است. بررسی‌های انجام گرفته بر روی نانو ماده‌ی مرکب HA/YSZ نشان می‌دهند که چگونگی تشکیل و جهت‌گیری بلوری، اندازه‌ی ذرات و پایداری فازها به روش سنتز نانو ماده‌ی مرکب وابسته است. به‌عنوان مثال، فتحی و همکاران نشان داده‌اند که بهترین بلورینگی در نانو ماده‌ی مرکب HA/ZrO_2 کَلسینه شده در دمای ۹۵۰ ^{o}C مشاهده می‌شود، و ماده‌ی مرکب حاصل متشکل از نانوذرات کروی YSZ به‌همراه نانوذرات مکعبی HA می‌باشد [15].

نتایج تحقیق دیگری نشان می‌دهند که حضور زیرکونیای پایدار شده در کنار هیدروکسی آپاتایت، سبب افزایش پایداری HA می‌شود [16].

پژوهش‌های انجام گرفته نشان می‌دهند که افزودن ترکیب ZrO_2، HA و مخلوط HA/YSZ به‌میزان ٤ درصد وزنی به ترکیب سیمان دندانی سبب بهبود خواص مکانیکی سیمان می‌شود [4,6,9]. در این میان، علی‌رغم اهمیّت آزادسازی فلوراید در کاهش پوسیدگی دندان، بررسی تأثیر آنها بر آزادسازی فلوراید کم‌تر مورد توجه قرار گرفته است.

در این پژوهش، سنتز و شناسایی نانو ماده‌ی مرکب HA/YSZ مورد مطالعه قرار گرفته است. برای سنتز فاز هیدروکسی آپاتایت، از فرایند سانُش، [17]، استفاده شد. هیدروکسی آپاتایت حاصل از این روش، دارای مُرفولوژی و اندازه‌ی ذرات مشابه با هیدروکسی آپاتایت مینای دندان انسان است، و این نکته با توجه به کاربرد نانو ماده‌ی مرکب سنتز شده در سیمان دندانی GIC اهمیّت زیادی دارد.

بر اساس مطالعات انجام گرفته توسط نویسندگان مقاله‌ی حاضر، هیچ تحقیقی در زمینه‌ی بررسی تأثیر نانو ماده‌ی مرکب HA/YSZ بر آزادسازی فلوراید GIC صورت نگرفته است. در این پژوهش و با استفاده از روشMD، تأثیر افزایش نسبت‌های مختلف زیرکونیا به آپاتایت بر روی آزادسازی فلوراید در GIC ارزیابی می‌شود.

مواد و روش‌های آزمایش

مواد. در تحقیق حاضر، از روش سُل- ژل برای سنتز و ساخت نانو ماده‌ی مرکب HA/YSZ استفاده شده است. مواد مصرفی در این پژوهش، در جدول (۱) آورده شده است.

سنتز نانوماده‌ی مرکب HA/YSZ

به‌دلیل شباهت ساختاری HA سنتز شده به‌روش سانُش با ساختار دندان، برای سنتز HA از این دستورالعمل استفاده شد [17]. در این روش، از کلسیم نیترات (CNT) و دی هیدروژن فسفات پتاسیم (KDP) به‌عنوان منبع کلسیم و فسفر استفاده شد، و نسبت کلسیم به فسفر همانند نسبت آن در ترکیب HA، برابر با ١/٦٧ انتخاب شد. محلول یک مولار از CNT به‌شکل قطره‌ای به محلول ٠/٦ مولار از KDP اضافه شد. سُل به‌دست آمده به‌مدّت یک شبانه روز در ظرف

شیشه‌ای در بسته به‌شدّت هم زده شد.

برای تهیه‌ی YSZ، از دستور کار صالحی، [15]، استفاده شد. برای این منظور، زیرکونیوم پروپوکساید (محلول ۷۰ درصد وزنی) در پروپانول-۱ رقیق گردید. سپس، اسید استیک به‌شکل قطره‌ای به محلول اضافه شد تا ترکیبی همگن به‌دست آید. به این محلول، نیترات ایتریوم (III) هگزاهیدرات (۳ درصد مولی) و آب یون زدایی شده اضافه شد، و سُل به‌دست آمده به‌مدّت ۲۴ ساعت به‌شدّت هم زده شد. نسبت‌های مولی به‌کار رفته در سنتز سُل زیرکونیا، در جدول (۲) نشان داده شده‌اند. در مرحله‌ی بعد، سُل ZrO_2 به‌تدریج به سُل HA اضافه شد. مخلوط به‌مدّت ۲۴ ساعت در محیط بسته به‌شدت هم زده شد و پس از پیر سازی در دمای اتاق، در دمای $^{\circ}C$ ۸۰ خشک شد. ژِل خشک شده به‌منظور بلورین شدن، به‌مدّت یک ساعت در دمای ^{o}C ۷۵۰ عملیات حرارتی شد.

طرّاحی آزمایش‌ها. به‌منظور بررسی دقیق تأثیر ترکیب نانو ماده‌ی مرکب بر خواص GIC، آزمایش‌ها طرّاحی شدند. طرّاحی آزمایش‌ها به‌معنای تعیین تعداد آزمایش‌ها و متغیرهای مورد بررسی در هر آزمایش از طریق مطالعه و بررسی هم‌زمان چند متغیرِ فرایند می‌باشد. به‌بیان ساده‌تر، انجام آزمایش‌های کامل برای کنترل همه جانبه‌ی فرایند، نیازمند انجام تعداد بی‌شماری از آزمایش‌هاست. بنابراین، یکی از هدف‌های اصلی طرّاحی آزمایش‌ها، انتخاب مهم‌ترین حالت‌های آزمایشی است که با استفاده از آن، فرایند را می‌توان به بهترین شکل بررسی کرد. در این روش و بر اساس طرح‌های موجود، تعداد مناسبی از آزمایش‌ها طرّاحی می‌شوند و پس از آن، تحلیل نتایج مربوطه انجام خواهد شد.

جدول۱ مشخصّات مواد اولیّه‌ی به‌کار رفته

نام ماده	درجه‌ی خلوص	کمپانی
ایزوپروپوکساید (IV) زیرکونیوم	محلول ۷۰ درصد وزنی در پروپانول	اِلدریچ
نیترات ایتریوم هگزاهیدرات	٪۹۹/۸	اِلدریچ
کلسیم نیترات تتراهدرات (CNT)	٪۹۹	مِرک آلمان
دی هیدروژن فسفات پتاسیم	٪۹۹/۹۹۵	مِرک آلمان
Fuji IX	GP A3 shade	GC corporation, Japan
پروپانول- ۱	٪۹۹/۸	مِرک آلمان
اسید استیک	٪۹۹	مِرک آلمان

جدول ۲ نسبت مولی مواد در سنتز نانو ماده‌ی مرکب HA/YSZ

ترکیب	نسبت مولی
H_2O: Zr	10:1
1-Propanol:Zr	50:1
Acetic acid:Zr	5:1

به‌طور کلی در این روش، چهـار طـرح کلـی وجـود دارند که به‌ترتیب عبارتند از [18]:

۱. فاکتوریل کامل (full factorial)

۲. سطح پاسخ‌گو (response surface)

۳. طرّاحی مخلوط

٤. تاگوچی (Taghuchi)

طـرح MD یــک کــلاس خــاص از طرّاحــی آزمایش‌هاست. این روش نشان‌گر ارتباط مناسب بـین پاسخِ تحت بررسی و نسـبت اجـزای موجـود اسـت. برای یک واکنش خاص در مخلوط سه جزئی، چهـار روش تحلیل شامل مدل خطی، درجـه دوم، مکعبـی و مکعبی کامـل مـی‌تواننـد اسـتفاده شـوند. روش MD معمولاً برای مطالعه‌ی بسیار دقیق استفاده می‌شـود، و زمانی استفاده از آن پیشنهاد می‌شود که مجموع متغیرها ثابت باشد. روش مکعبـی کامـل بهتـرین روش بـرای مخلوط سه جزئی است. رابطه‌ی مورد استفاده در ایـن این روش به‌شکل زیر است [19]:

$$Y=\beta_1X_1+\beta_2X_2+\beta_3X_3+\beta_1\beta_2X_1X_2+ \beta_1\beta_2X_1X_3+ \beta_2\beta_3X_2X_3+ \beta_1\beta_2\beta_3X_1X_2X_3+ \beta_1\ 2X_1X_2 (X_1-X_2) + \beta_1 3X_1X_3(X_1-X_3)+\beta_2\ 3(X_2X_3)(X_2-X_3) \quad (1)$$

همان‌گونه که در ایـن رابطـه مشـاهده مـی‌شـود، سـه معادله‌ی درجه یک برای هر یک از اجزا، سه معادله‌ی درجه دوّم مربوط بـه بـرهم کـنش دو جـزء و چهـار معادله‌ی درجه دوم برای برهم کنش سه جـزء وجـود دارند.

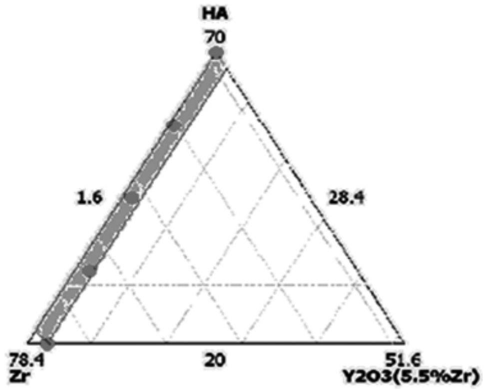
استراتژی طرّاحی مخلوط‌ها بر پایـه‌ی تجزیـه و تحلیل آماری اسـت، بـه‌طـوری کـه در ایـن روش از تعداد محدودی آزمـایش بـرای بررسـی سیسـتم‌هـای پیچیده استفاده می‌شود. همان‌گونـه کـه پـیش از ایـن اشاره شد، در این روش مجموع اجزای موجود ثابـت است، و محدوده‌ی آزمایش‌ها یـک مثلـث ترکیبـی را تشکیل می‌دهد به‌طوری که هـر نقطـه در ایـن مثلـث ترکیبی، مجموع اجزای ترکیب می‌باشد.

در پژوهش حاضـر، ایجـاد و تجزیـه و تحلیـل طرّاحی مخلوط به‌وسیله‌ی نرم‌افزار مینی‌تَب-١٤ انجام شد. برای این منظور، تعداد اجـزاء، نقـاط تکـرار، نـام اجزاء و حداقل و حداکثر مقدار هر جزء به نـرم‌افـزار داده شدند.

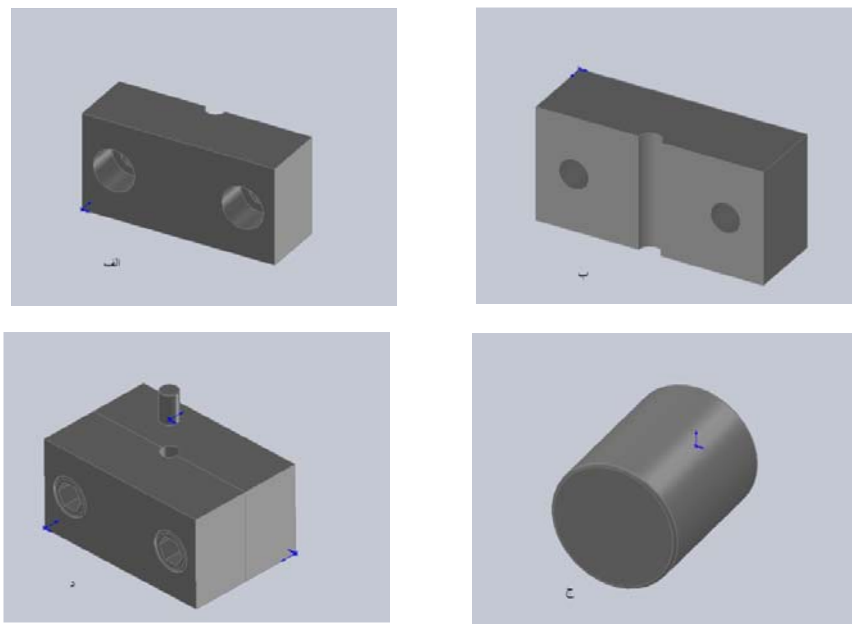
در این پژوهش، سه عامـل درصـد وزنـی HA، درصد وزنی ZrO_2 و درصـد وزنـی Y_2O_3 بـه‌ترتیـب دارای حدهای بالایی و پایینی ۷۰-۲۰، ۷۵-۲۸ و ٤-۱ هستند. با توجه به برخی از محدودیت‌ها، روش مرکز ثابت (simplex centered) برای طرّاحی آزمایش‌ها در نظر گرفته شد. بـا انتخـاب درجـه‌ی طرّاحـی یـک و استدلال طرّاحی بـا نقطـه‌ی محـوری، پـنج مرحلـه‌ی آزمایشی متفاوت مطابق با جدول (۳)، توسط نرم‌افزار پیشنهاد شد. لازم به یادآوری است که مجموع اجزای تشکیل دهنده‌ی هر مخلـوط در ترکیـب ۱۰۰ درصـد وزنی می‌باشد.

در شـکل (۱)، محـدوده‌ی ترکیبـی نمونـه‌هـای سـنتزی نـانو مـاده‌ی مرکـب HA/YSZ بـا رنـگ خاکستری مشخص شده است. پنج ترکیب سنتز شـده در محدوده‌ی فوق داده‌های مـورد نیـاز بـرای انطبـاق داده‌ها و اعتبار سنجی رِگرسیون مکعبی کامل را بـرای رسیدن به ترکیب بهینه فراهم می‌سازد.

طرّاحی قالب. با توجه به اسـتاندارد BS-6039:1981، مربــوط بــه قطعــات ســیمان دنــدانی، [20]، بــرای اندازه‌گیری استحکام فشاری و تنش شعاعی، نمونـه‌ی آزمـایش بایـد بـه‌ترتیـب دارای ابعـاد ۱۲×٦ mm و ٤×۸ mm باشد. در این پژوهش، برای بررسی الگـوی آرادسازی فلوراید از قالب تنش شعاعی اسـتفاده شـد. برای این منظور، قالب از جنس فولاد زنـگ‌نـزن ۳۱٦ فاقد میل به واکنش شیمیایی با مواد پرکننده، طرّاحی و ساخته شـد. همـان‌گونـه کـه در شـکل (۲) مشـاهده می‌شود، قالب مورد نظر از دو بخش سُنبه و مـاتریس تشکیل شده است، و با پر شدن قالب نمونـه‌هـای بـا ابعاد مورد نظر به‌دست می‌آیند.



شکل۱ ترکیب درصد اجزای نانو ماده‌ی مرکب در مثلث ترکیبی $HA-Y_2O_3-ZrO_2$



شکل ۲ طرح‌واره‌ای از هندسه‌ی قالب طرّاحی شده در این تحقیق؛ ماتریس (الف و ب)، سنبه (پ)، و قالب نهایی (ت)

آماده‌سازی ماده‌ی مرکب HA/YSZ اضافه شده به GIC. شیشه‌ی اینومِر مورد استفاده در این پـژوهش، شامل دو بخش پودر و مایع مـی‌باشـد. بخـش پـودری سـیمان، از شیشـه‌ی سـیلیکاتی فلـورو- آلومینـو (Fluoro-alumino-silicate glass) تشکیل شده اسـت و بخـش مـایع آن، شـامل اسـید پلـی آکریلیـک (Polyacrylic)، اسـید پلـی بیسـیک کربوکسـیلیک (Polybasic carboxylic) و آب می‌باشد. پـنج درصـد وزنی از نانو ماده‌ی مرکب HA/YSZ مطابق بـا جـدول (۳)، جای‌گزین پودر GIC شد. برای این منظـور، نـانو ماده‌ی مرکب با پودر سیلیکات فلورو- آلومینو به‌روش دستی کاملاً مخلوط شد و سپس، مـایعِ پلـی اسـید بـه ترکیب اضافه شد. نسبت پودر به مایع مطابق با استاندار BS-6039:1981، برای سیمان دندانی انتخاب شد [20]. ترکیب حاصل پس از انتقال بـه قالـب، بـه‌مـدّت یـک سـاعت در دمـای $37\ ^{\circ}C$ نگـه‌داری شـد و پـس از

شکل‌گیری، از قالب خارج شد.

جدول۳ نسبت‌های به‌کار رفته از $HA:ZrO_2:Y_2O_3$ بر اساس MD

کد نمونه	نسبت‌های اجزاء		
	HA (wt %)	ZrO_2 (wt %)	Y_2O_3 (wt %)
301	70	28.44	1.56
302	20	75.83	4.17
303	45	52.13	2.87
304	57.5	40.28	2.22
305	32.5	63.9	3.52

روش‌های شناسایی و اندازه‌گیری. رفتار حرارتی ژل خشک شده به‌وسیله‌ی دستگاه Bahar 503 STA در بازه‌ی دمایی ۲۰–۱۲۰۰ °C و با سرعت ۱۰ °C/min بررسی شد. نوع فاز بلوری با استفاده از دستگاه پراش اشعه‌ی X از نوع XMD-300(Unisantis) با لامپ CoKα (فیلتر Mn) در محدوده زاویه‌ی ۱۰ تا ۷۰ درجه، تعیین شد. طیف‌سنجی FT-IR با دستگاه Nicolet FTIR صورت گرفت. برای انجام XPS از دستگاه VG Microtech مدل XR3E2 twinanode با منبع اشعه X Al,Kα=1486.6 eV، استفاده شد. میکروسکوپ الکترونی عبوری مورد استفاده در این پژوهش، از نوع Zeiss مدل Leo 912AB و نوع روبشی آن، مدل Leo 440i بود. اندازه‌گیری فلوراید با استفاده از دستگاه Hach DR 5000 صورت گرفت.

آزادسازی فلوراید. نمونه‌های تهیه شده به ابعاد ۸×۴ mm به‌مدّت زمان‌های ۱ ساعت، ۱، ۲، ۴، ۷، ۱۴، ۲۱، ۲۷، ۵۶ روز درون ۲۵ میلی‌لیتر آب یون‌زدایی شده در ظرف در بسته و دمای ۳۷ °C، غوطه‌ور شدند. نمونه‌ها پس از خروج از آب یون‌زدایی شده و خشک شدن توسط فیلتر کاغذی، به‌سرعت درون ۲۵ میلی‌لیتر آب یون‌زدایی شده‌ی تازه غوطه‌ور شدند. میزان آزادسازی فلوراید با اندازه‌گیری غلظت یون فلوراید در محلول‌های غوطه‌وری، تعیین شد.

نتایج

شناسایی پودر. رفتار حرارتی هم‌زمان (TG - DTA) نانو ماده‌ی مرکب HA/YSZ، در شکل (۴) مشاهده می‌شود. منحنی TG مربوط به نانو ماده‌ی مرکب HA/YSZ شامل پنج مرحله‌ی کاهش وزن در محدوده‌های دمایی ۲۵–۱۰۰ °C، ۱۱۰–۳۰۰ °C، ۳۰۰–۶۰۰ °C، ۶۰۰–۸۰۰ °C و ۸۰۰–۱۲۰۰ °C می‌باشد. مطالعات نشان می‌دهند که در اولین مرحله، افت وزنی (**۲ درصد**) در محدوده دمای ۲۵–۱۰۰ °C به‌دلیل تبخیر آب سطحی نانو ذرات، رخ می‌دهد. این فرایند با حضور پیک گرماگیر در منحنی DTA، تأیید می‌شود [21].

در دومین مرحله، کاهش وزن نانو ماده‌ی مرکب به‌میزان ۱۵ درصد وزنی در بازه‌ی دمایی ۱۱۰–۳۰۰ °C مشاهده می‌گردد. در این مرحله، تبخیر آب مقیّد بوده و ترکیبات آلی نظیر پروپانول-۱، عامل افت وزنی نانو ماده‌ی مرکب می‌باشد. این کاهش وزن با حضور پیک گرمازا در نزدیکی دمای ۳۰۰ °C در نمودار DTA، هم‌خوانی دارد [21].

دو پیک گرمازا در دماهای ۵۵۰ °C و ۶۰۰ °C که به‌ترتیب معرّف تشکیل هیدروکسی آپاتایت و زیرکونیا با فاز تتراگونال ($t\text{-}ZrO_2$) می‌باشند، در منحنی DTA مشاهده می‌شود [15]. با توجه به نمودار TG، در این مرحله نانو ماده‌ی مرکب HA/YSZ با ۲۰ درصد افت وزنی روبرو می‌شود.

در نزدیکی دماهای بین ۶۰۰–۸۰۰ °C، چهارمین مرحله از افت وزن در نمودار TG با افت وزنی به‌میزان **۱۰ درصد** مشاهده می‌شود. این رخداد را می‌توان به‌دلیل شروع تجزیه‌ی هیدروکسی آپاتایت و تشکیل تری‌کلسیم فسفات و $CaZrO_3$ دانست. وقوع این فرایند با ظهور دو پیک گرماگیر در دماهای °C

۷۵۰ و ^{o}C ۸۰۰ در منحنی DTA تأیید می‌شود [22].

آخرین مرحله از کاهش وزن نانو ماده‌ی مرکب شامل افت وزنی ناچیز با شیب تند در محدوده دمـایی ^{o}C ۹۰۰–۸۰۰ می‌باشد. این کاهش وزن با ظهـور پیـک گرما گیر در منحنی DTA در دمای ^{o}C ۹۰۰ هم‌خـوانی دارد. این پیـک نشـان‌دهنـده‌ی وقـوع اسـتحاله‌ی فـاز تتراگونـال بـه مُنوکلینیـک در نـانو مـاده‌ی مرکـب HA/YSZ است [23].

با افزایش دمـا در نزدیکـی ^{o}C ۱۰۰۰ و بـه‌دلیـل تجزیـه‌ی کامـل هیدروکسـی آپاتایـت و تشـکیل تری‌کلسیم فسفات و تتراکلسیم فسفات، مساحت سطح زیر پیک منحنی DTA افزایش می‌یابد [19]. بـا توجـه به نتایج STA، به‌نظر می‌رسد که ^{o}C ۷۵۰ دمای مناسبی برای کلسینه کردن نانو ماده‌ی مرکب باشد.

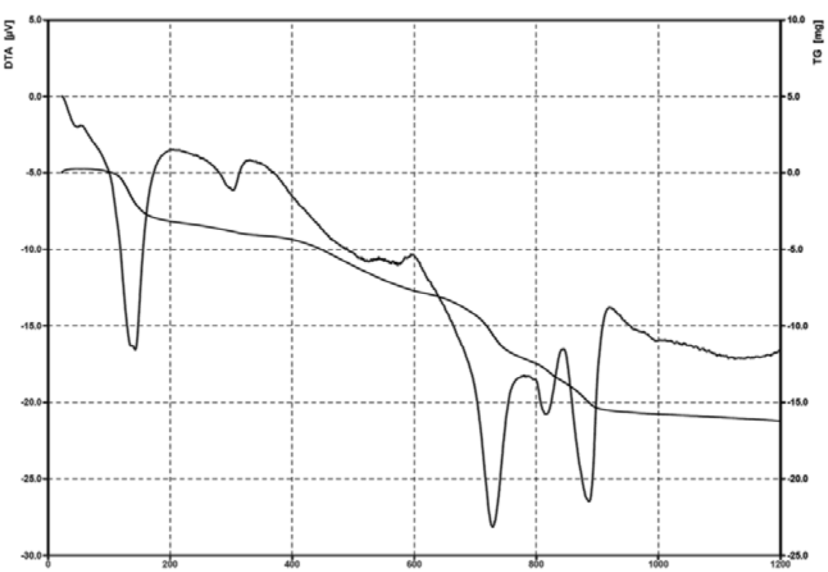
منحنیXRD مربوط به نانو ماده‌ی مرکب کلسـینه شـده در دمای ^{o}C ۷۵۰، در شکل (۵) مشاهده می‌شود. ثابت شده اسـت کـه زیرکونیـا بـا فـاز مُنوکلینیـک بـه‌دلیـل مهاجرت CaO از سـاختار HA بـه شـبکه‌ی زیرکونیـا، سبب کاهش دمای تخریب هیدروکسی آپاتایت می‌شود و در نتیجه‌ی آن، CaO و β-TCP به‌عنوان محصـولات تجزیه‌ی هیدروکسی آپاتایت و زیرکونیای پایدار شـده به‌میزان جزئی با ساختار تتراگونـال تشـکیل مـی‌شـوند [24]. واکنش تجزیه‌ی هیدروکسی آپاتایت به‌شکل زیر است:

$Ca\,(PO_4)_6\,(OH)_2 \rightarrow TCP + CaO + H_2O$ (واکنش ۱)

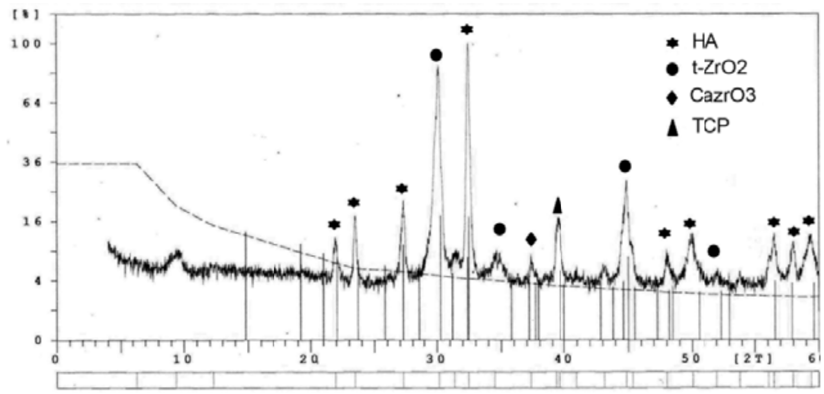
در مجـاورت زیرکونیـا در نقـش فـاز تقویـت کننده، CaO حاصل از تجزیـه‌ی هیدروکسـی آپاتایـت درون شبکه‌ی زیرکونیا حل می‌شود، و مطابق با نمـودار فـازی CaO-ZrO، سـاختار زیرکونیـا تغییـر یافتـه و به‌صورت تتراگونـال یـا مکعبـی در دمـای اتـاق پایـدار می‌شود [15]. در غیاب پایدار کننده، کلسیم حاصـل از تجزیه‌ی هیدروکسـی آپاتایـت در سـاختار زیرکونیـای مُنوکلینیک حل شده و زیرکونیای پایدار شده بـه‌میـزان جزئی بـا سـاختار تتراگونـال را ایجـاد مـی‌کنـد، [15]، (واکنش ۲).

$Ca(PO_4)_6\,(OH)_2 + m\text{- } ZrO2$ (واکنش ۲)

$\rightarrow Ca_3(PO_4)_2 + Ca\text{- doped t- } ZrO_2$



شکل ٤ منحنی STA نانو ماده‌ی مرکب HA/YSZ



شکل۵ الگوهای پراش پرتوی X مربوط به نانو ماده‌ی مرکب HA/YSZ کلسینه شده در دمای ۷۵۰°C

ادامه‌ی حل شدن CaO در ساختار زیرکونیا مطابق با واکنش ۳، سبب تشکیل فاز $CaZrO_3$ می‌شود:

(واکنش ۳) $a(PO_4)_6(OH)_2$ + Ca- doped t- ZrO_2

$\rightarrow Ca_3(PO4)_2 + CaZrO_3$

ادامه‌ی واکنش $CaZrO_3$ با $t\text{-}ZrO_2$، موجب ورود بیش‌تر کلسیم به ساختار زیرکونیا و پایداری آن به‌شکل مکعبی خواهد شد [15].

مواد مرکب حاوی زیرکونیای پایدار شده با ایتریا، رفتار دیگری را نشان می‌دهند. با توجه به شکل (۵)، زیرکونیا در حضور ۳ درصد مولی‌ایتریا به‌طور کامل در فاز تتراگونال پایدار شده است. این نتیجه با نمودار فازی زیرکونیا- ایتریا تأیید می‌شود [14]. افزون بر این، عدم حضور ایتریا در طیف XRD نمایان‌گر حل شدن ایتریا در ساختار زیرکونیا و تشکیل محلول جامد ایتریا- زیرکونیا می‌باشد. این رخداد موجب پایدار شدن زیرکونیا با ساختار تتراگونال شده است [14]. حضور ایتریا در ساختار زیرکونیا، استحاله‌ی فازهای تتراگونال در دمای بالای را محدود می‌کند. ایتریا علاوه بر پایدار نمودن زیرکونیا، با قرارگیری در جاهای خالی در ساختار زیرکونیا، راه‌های نفوذ را مسدود کرده و سبب کاهش سرعت نفوذ CaO در ساختار آن می‌شود. CaO به‌جای نفوذ در ساختار ZrO_2، در سطح زیرکونیا باقی می‌ماند و به‌دلیل به اشباع رسیدن غلظت آن، ترکیب $CaZrO_3$ را در سطح زیرکونیا تشکیل می‌دهد [24]. بنابراین، YSZ در مقایسه با زیرکونیای خالص واکنش‌پذیری کم‌تری نسبت به CaO دارد [24]. دمای تشکیل $CaZrO_3$ در ماده‌ی مرکب حاوی زیرکونیای خالص ۱۳۰۰ °C است. کاهش این دما در نوع پایدار شده‌ی زیرکونیا، به‌دلیل عدم نفوذ اکسید کلسیم در شبکه و ایجاد غلظت فوق اشباع در سطح زیرکونیا است. نتایج حاصل از این بررسی با دست‌آوردهای سایر محققان در این زمینه مشابهت دارند [15].

در ماده‌ی مرکب مورد مطالعه، الگوی پراش نشان می‌دهد که فاز هیدروکسی آپاتایت تا حدودی تجزیه و درصد بسیار کمی از آن به فاز TCP تبدیل شده است [25]. وقوع تجزیه‌ی هیدروکسی آپاتایت در حضور زیرکونیا، علی‌رغم پایداری هیدروکسی آپاتایت تک فاز تا ۱۳۰۰ °C، به کاهش پایداری آن در حضور جزء ثانویه نسبت داده می‌شود [15]. در ماده‌ی مرکب حاوی زیرکونیای پایدارشده با ایتریا، اکسید کلسیم حاصل از تجزیه، مطابق با واکنش زیر در ساختار زیرکونیا حل می‌شود [15].

(واکنش ٤) CaO + y- doped ZrO_2 (t)

$\rightarrow$ Ca,Y- doped ZrO_2 (t)

بـه ایـن ترتیـب، واکـنش کلـی واکـنش تجزیـه به‌صورت زیر خواهد بود:

(واکنش ۵) $Ca_{10} (PO_4)_6 (OH)_2 + Y\text{-} ZrO_2 (t) \rightarrow 3\beta\text{-} Ca_3(PO_4)_2 + CaO\text{-}$ doped $Y\text{-}ZrO_2$ (t)/ Y-doped $CaZrO_3 + H_2O$

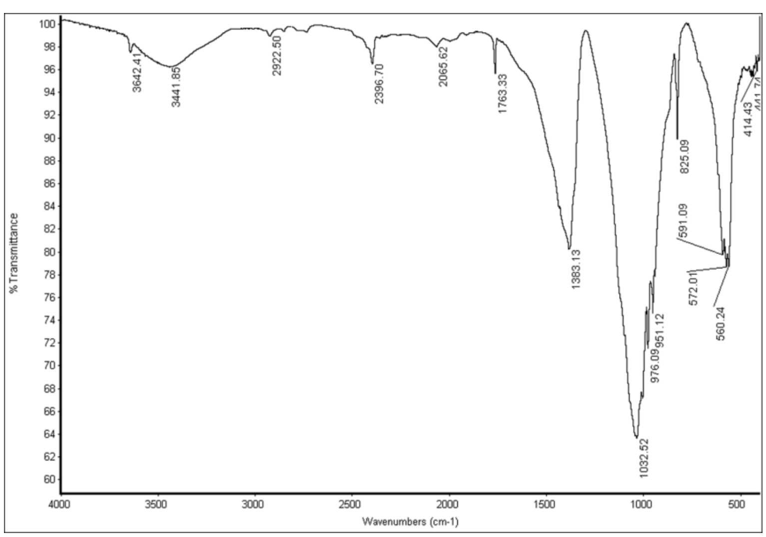
تشکیل زیرکونیـا در فـاز تتراگونـال در دماهـای پایین‌تر از حد انتظار را می‌تـوان بـه تـأثیر گـروه‌هـای هیدروکسیل در ساختار HA مربـوط دانسـت [25]. بـا تطبیق پیک‌های شاخص فازهای هیدروکسی آپاتایـت و زیرکونیا با پیک‌های استاندارد، حضور پیک‌های مربوط بـه ایـن دو ترکیـب در طیـف XRD بـه‌وضـوح قابـل مشاهده خواهد بود.

بررسی پیوندهای شیمیایی در نانو ماده‌ی مرکـب HA/YSZ با استفاده از روش FT-IR انجام شده است. طیف IR مربوط به نانو ماده‌ی مرکـب سـنتز شـده، در شـکل (٦) مشـاهده مـی‌شـود. در ایـن شـکل، بانـد ارتعاشات کششی گروه‌های هیدروکسیل مربوط به HA به‌دلیل وجود ZrO_2، به‌جای ۳۵۷۵ cm^{-1}، در ۳٤٤۱ cm^{-1} ظاهر مـی‌شـود [22]. بانـد جـذبی مربـوط بـه کشش O-H در ترکیب زیرکونیا، به‌دلیل وجود هم‌زمان ZrO_2 و $CaZrO_3$، مشاهده نمی‌شود. این نتیجه با نتایج حاصل از طیف XRD هم‌خوانی دارد.

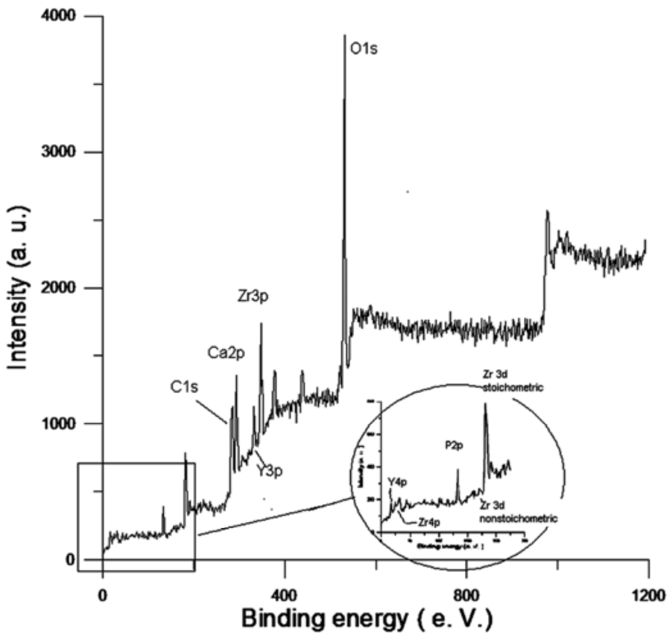
حالت‌های ارتعاش خمشی P-O و O-H به‌ترتیب در ٤۳۹ cm^{-1} و ٥٦۹ cm^{-1} از طیف IR دیده مـی‌شـوند [22].

حضور زیرکونیای پایدار شده در فاز تتراگونـال، با ظهور پیک در ٤۸۰ cm^{-1} در طیف IR تأیید می‌شـود. پیک مربوط به CO_2، در حـدود ۲۳۰۰ cm^{-1} مشـاهده مـی‌شـود. حضـور گـروه‌هـای CO_2 در سـاختار HA، شباهت ساختاری آن را با بافت استخوان بیش‌تر کـرده و خواص زیست‌سازگاری آن را بهبود می‌بخشد [22].

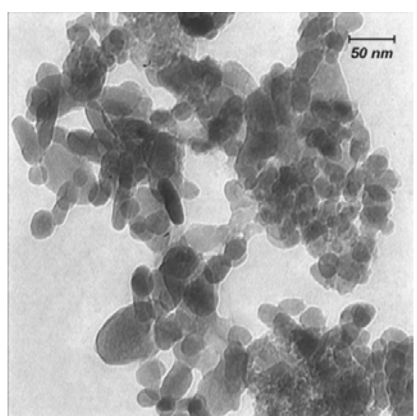
برای مطالعه‌ی بیش‌تر ترکیب و حالـت شـیمیایی نانو مـاده‌ی مرکـب HA/YSZ، از روش XPS اسـتفاده شد. منحنی نمایش داده شده در شکل (۷)، بـر اسـاس انرژی اتصال الکترون C1s کـه در ۲۸٥ eV قـرار دارد، تفسیر می‌شود. مقـادیر O1s بـرای ZrO_2 و گـروه‌هـای OH مربوط به هیدروکسی آپاتایت، به‌ترتیـب برابـر بـا ٥۳۰eV و ٥۳۱/۸٥ e V می‌باشند. جـذب Zr(3d) بـرای حالـت اسـتوکیومتری در ۱۸۲/۱ eV، و بـرای حالـت غیراستوکیومتری، در۱۸۳/٦ eV رخ داده است [26].



شکل٦ طیف FT-IR مربوط به نانو ماده‌ی مرکب HA/YSZ



شکل ۷ منحنی XPS مربوط به نانو ماده‌ی مرکب HA/YSZ



شکل۸ تصویر TEM مربوط به نانو ماده‌ی مرکب HA/YSZ

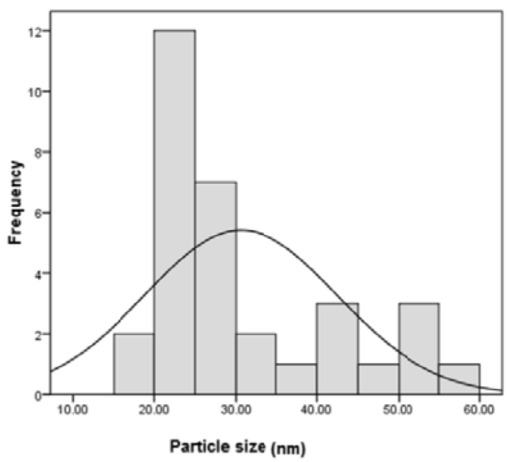
ظهور پیک‌های نـواحی ۱۳۲/۸ eV، ۱۳٤/ ۲ eV، eV ۳٤۷/۲ و ۳۵۱/۰۳ eV که به‌ترتیب مربوط به انرژی‌های هسته‌ی P2p3/2، P2p1/2، Ca2p3/2 و Ca2p1/2 هستند، مؤید حضور HA در ساختار نانو ماده‌ی مرکب می‌باشند. وجود پیک‌های انرژی اتصـال در ۱٦/۱٦ eV را می‌توان به انرژی هسته‌ی Y4p نسبت داد [26].

تصویر TEM از نانو ماده‌ی مرکب HA/YSZ در شکل (۸) مشاهده می‌شود. به‌نظر مـی‌رسـد کـه ذرات کـروی تیـره‌تـر مربـوط بـه زیرکونیـا و ذرات مکعبـی روشن‌تر مربوط به هیدروکسی آپاتایت هسـتند. پایـدار شدن زیرکونیا در فاز تتراگونال با ایتریـا، دلیـل اصـلی کروی شدن ذرات YSZ است [15]. جاذبه‌ی حاصل از نیروی واندروالس بین ذرات مکعبی HA، تـا حـدودی سبب آگلومِره شدن آن‌ها شده اسـت [17]. افـزون بـر این، تصویر TEM نمایان‌گـر توزیـع یکنواخـت ذرات ZrO_2 در ساختار HA است، به‌طوری که ذرات کـروی

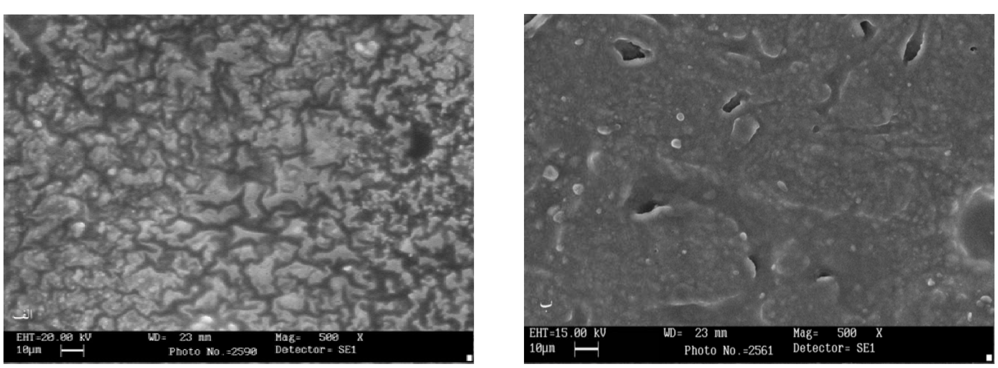
YSZ بـین ذرات سـوزنی شـکل HA آگلـومِره شـده محبوس شده‌اند.

منحنی توزیع اندازه‌ی ذرات نانو مـاده‌ی مرکـب HA/YSZ در شکل (۹) نشان داده شـده اسـت. نتـایج این منحنی انـدازه‌ی ذرات را در محـدوده‌ی ۱۵ تـا ۶۰ نانومتر نشان می‌دهند. دو محـدوده‌ی متفـاوت در ایـن منحنی وجود دارند؛ ۱) محدوده‌ی ۱۵ تا ۳۰ نـانومتری کـه مربـوط بـه انـدازه‌ی ذرات YSZ مـی‌باشـد، و ۲) محدوده‌ی ۳۰ تا ۶۰ نانومتری که به اندازه‌ی ذرات HA نسبت داده می‌شود. در این شکل، تصـویر (۱۰– الـف) مربوط به ساختار سیمان دنـدانی GIC و تصـویر (۱۰– ب) مربـوط بـه سـاختار HA/YSZ-GIC مـی‌باشـد.

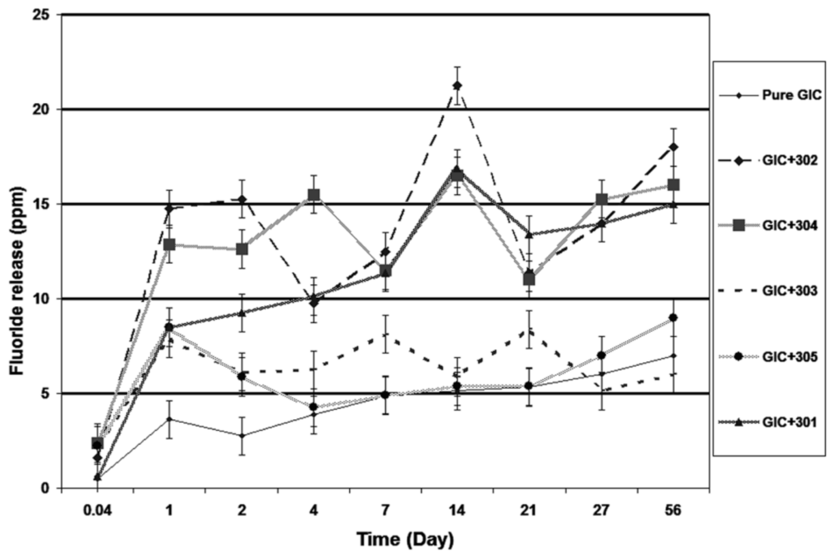
نانوذرات در تصویر (۱۰– ب) بزرگ‌تـر از نـانوذرات در تصویر TEM (شکل ۸) می‌باشند. دلیل این تفـاوت را می‌توان به آگلومِره شدن نانوذرات و یا ایجاد لایه‌ای از نانو ماده‌ی مرکـب HA/YSZ بـر روی سـطح ذرات سیلیکات فلورو– آلومینـو نسـبت داد. در ایـن فراینـد، ذرات کروی با هسـته‌ی سـیلیکات فلـورو– آلومینـو و سطح نانوذرات HA/YSZ به‌دست می‌آینـد [27]. ایـن رخداد سبب ایجاد چسبندگی مناسـب بـین ذرات نـانو ماده‌ی مرکب و شبکه‌ی نمکی می‌شود. افزون بـر ایـن، در نمونه‌ی دارای افزودنی در مقایسه با سیمان خـالص یکنواختی بیش‌تری مشاهده می‌شود.



شکل۹ منحنی توزیع اندازه‌ی ذرات HA/YSZ



شکل۱۰ تصویرهای SEM از GIC فاقد افزودنی (الف) و مربوط به GIC حاوی ۵ درصد وزنی نانو ماده‌ی مرکب HA/YSZ (ب)



شکل ۱۱ الگوی آزادسازی فلوراید در GIC خالص و HA/YSZ- GIC

با مقایسه‌ی دو تصویر (۱۰- الف) و (۱۰- ب) مشاهده می‌شود که با افزودن نانوذرات HA/YSZ به GIC، بستر سیمان دارای مُرفولوژی یکنواخت و متراکم شده و هیچ‌گونه جدایش و یا عدم تطابقی بین نانوذرات HA/YSZ و سیمان مشاهده نمی‌شود.

بررسی تأثیر نانو ماده‌ی مرکب HA/YSZ بر آزادسازی فلوراید GIC. میزان آزادسازی فلوراید در پنج نمونه از سیمان تقویت شده در هفت بازه‌ی زمانی، در شکل (۱۱) مشاهده می‌شود. بررسی الگوی آزادسازی فلوراید میزان‌های متفاوت آزادسازی را در نمونه‌های مختلف نشان می‌دهد. سیمان تقویت شده با HA/YSZ در مقایسه با نمونه‌های خالص میزان بیش‌تری از آزادسازی فلوراید را از خود نشان می‌دهد. افزون بر این، بالاترین میزان آزادسازی فلوراید در این شکل در فاصله‌ی زمانی چهارده روز غوطه‌وری مشاهده می‌شود و پس از آن، میزان آزادسازی فلوراید با افزایش زمان کاهش می یابد.

بررسی نتایج شکل (۱۱) و میزان کل فلوراید آزاد شده نشان می‌دهد که حضور ۵ درصد وزنی از نانو ماده‌ی مرکب سبب افزایش میزان آزادسازی فلوراید سیمان GIC خواهد شد و در این میان، افزودن نانو ماده‌ی مرکب با ترکیب ۲۰ درصد وزنی HA به‌همراه ۷۵/۸۳ درصد وزنی ZrO_2 و ٤/۱۷ درصد وزنی Y_2O_3 باعث افزایش میزان آزادسازی فلوراید شده است. افزون بر این، مواد مرکب NBC304 و NBC301 در مقایسه با مواد مرکب NBC303 و NBC305 به‌میزان قابل توجهی آزادسازی فلوراید در GIC را افزایش داده است. تفاوت قابل ملاحظه‌ای در زمینه‌ی تأثیر کدهای NBC303 و NBC305 بر میزان آزادسازی فلوراید GIC وجود ندارد.

آزادسازی فلوراید اصولاً فرایندی پیچیده است و به عوامل زیادی نظیر نسبت پودر به مایع، نوع افزودنی و قطر نمونه‌ها وابسته است. اندازه‌ی نمونه‌های مورد استفاده در بررسی آزادسازی فلوراید در GIC محدوده‌ی وسیعی را در بر می‌گیرد، و استانداردی هم در این زمینه وجود ندارد. در این مطالعه، به‌منظور نزدیک‌تر بودن میزان آزادسازی فلوراید در نمونه‌ها به شرایط کلینیکی، از دیسک‌هایی به ابعاد ۸×٤ mm استفاده شده است.

با توجه به این‌که نانو ماده‌ی مرکب اضافه شده

فاقد یون فلوراید می‌باشد، سیمان دندانی منشاء فلوراید آزاد شده است. میزان فلوراید موجود در سیمان دندانی GIC در حدود ۱۰ تا ۲۳ درصد است و یک رابطه‌ی خطی میان آزادسازی فلوراید با میزان فلوراید درون GIC وجود دارد.

با جای‌گرینی پودر با نانو ماده‌ی مرکب از یک سو، به‌دلیل تغییر نسبت شیشه/اسید پلی‌کربوکسیلیک که همان نسبت پودر به مایع می‌باشد، میزان حمله به فاز شیشه‌ای افزایش می‌یابد و از سوی دیگر، به‌دلیل انحلال HA در محلول اسیدی، [28]، میزان آزادسازی فلوراید افزایش می‌یابد [29]. مخلوط کردن نانو پودر HA/YSZ با اسید پلی‌آکریلیک باعث خروج یون کلسیم از سطح HA می‌شود. این واکنش بسیار شبیه به واکنش سیمان با سطح دندان است که سبب تولید یون‌های پلی‌آکریلیک شده و منجر به تشکیل اتصالات عرضی مستحکم از جنس پیوند یونی بین گروه‌های اسید کربوکسیلیک و یون‌های کلسیم می‌شود [29]. در نتیجه‌ی این فرایند، یک فاز پیوسته ایجاد می‌شود که نفوذ فلوراید در آن به‌راحتی صورت گرفته و میزان آزادسازی فلوراید افزایش می‌یابد.

به‌طور کلی، یون‌های فسفر، فلوراید و فلزات قلیایی به‌عنوان عوامل بازدارنده‌ی ایجاد پیوند عرضی هستند و برای اتصال با گروه‌های کربوکسیل با Ca و Al رقابت دارند. استفاده از نانو ماده‌ی مرکب HA/YSZ سبب می‌شود تا یون‌های کلسیم در این رقابت بر یون فلوراید پیروز شده و در نتیجه، یون‌های فلور کم‌تری با گروه‌های کربوکسیلات واکنش داده و میزان آزادسازی فلوراید افزایش یابد [11].

در شکل (۱۱)، آزادسازی فلوراید در GIC در بازه‌ی زمانی ۱۵ هفته بررسی شده است. نفوذ فلوراید در ساختار شبکه و/یا تجزیه‌ی یون‌های کمپلکس فلوراید و ساختار پلی‌کربوکسیلات سبب آزادسازی فلوراید در بازه‌ی زمانی طولانی می‌شود [30].

همان‌گونه که در شکل (۱۱) مشاهده می‌شود، کاهش غلظت فلوراید با افزایش زمان را می‌توان به سازوکار آزادسازی فلوراید نسبت داد. احتمالاً آزادسازی فلوراید با سازوکار تعادلی در جهت غلظت کم فلوراید صورت می‌گیرد، و زمانی که شیب غلظتی نیروی محرکه برای آزادسازی فلوراید است، انتظار می‌رود که با گذشت زمان و به‌دلیل کاهش شیب غلظتی، میزان آزادسازی فلوراید کاهش یابد. نشان داده شده است که آزادسازی فلوراید در دراز مدّت موجب تغییر نامطلوب ساختار و کاهش استحکام سیمان نمی‌شود [31]. پژوهش انجام گرفته توسط لوکاس و همکاران نشان داده است که افزودن نانوذرات هیدروکسی آپاتایت به GIC سبب بهبود آزادسازی فلوراید در سیمان دندانی می‌شود. نتایج پژوهش حاضر با نتایج این گروه تشابه زیادی دارد [6].

روش M.D. در این پژوهش، طرّاحی آزمایش‌ها و تحلیل نتایج با استفاده از روش MD صورت گرفته است. در آزمایش‌ها، آزادسازی فلوراید به‌شکل تابعی از درصد وزنی HA و YSZ بررسی شده است.

مدل به‌دست آمده از آزادسازی فلوراید با استفاده از trace plot به‌صورت گرافیکی در شکل (۱۲) نشان داده شده است. در این شکل، هر overlaid plot معرّف یک جزء تشکیل دهنده از نانو ماده‌ی مرکب می‌باشد، و مقدار معیّن پاسخ برای هر جزء رسم شده است. این منحنی‌ها تأثیر تغییر هر جزء بر آزادسازی فلوراید در فرایند ۷ و ۲۷ روز غوطه‌وری را نشان می‌دهند. اگر دو جزء با نسبت یکسان در نزدیکی مرکز ثابت در نظر گرفته شوند، جزء سوم از میزان حداقل تا حداکثر در ناحیه‌ی محدود شده متغیر خواهد بود.

همان‌گونه که مشاهده می‌شود، آزادسازی فلوراید در سیستم به‌شدّت متأثر از درصد حضور ZrO_2 در ترکیب است، به‌طوری که با افزایش آن میزان آزادسازی فلوراید افزایش می‌یابد. بر خلاف انتظار، HA در مقایسه با زیرکونیا تأثیر اندکی بر آزادسازی فلوراید دارد. این تأثیر شاید به‌دلیل متراکم‌تر شدن

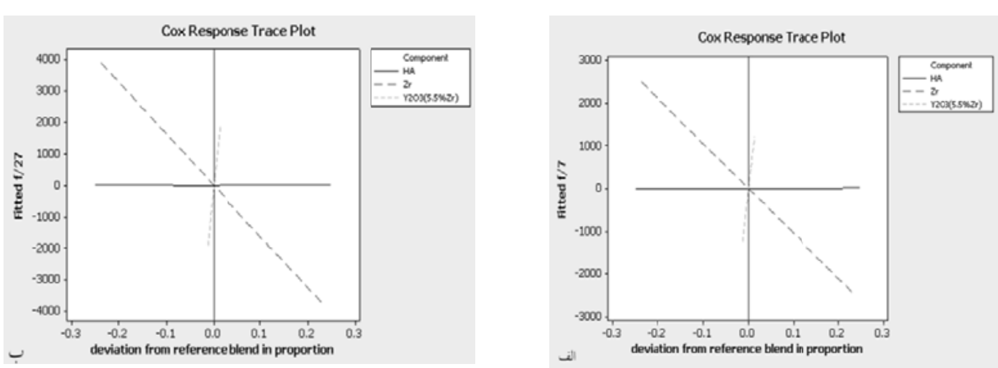
ساختار سیمان و در نتیجه، بهبود نفوذ فلوراید در بستر سیمان باشد.

نمودار احتمال نرمال در شکل (۱۳) نشان داده شده است. این نمودار یک الگوی خطی مبتنی بر توزیع نرمال است. از این نمودار برای ارزیابی اعتبار نتایج استفاده می‌شود. در نمودار احتمال نرمال، محور افقی فراوانی نسبی تجمعی داده‌های مورد بررسی برای یک متغیر و در محور عمودی، فراوانی نسبی تجمعی یک توزیع نرمال واقعی برای هر نمونه در نظر گرفته می‌شود. اگر توزیع داده‌ها نرمال باشد، همه‌ی نمونه‌ها بر روی خط ٤٥ درجه یا خط نرمال قرار خواهند گرفت. از روی این نمودار، جوامع فرعی با توجه به جدایش در پیوستگی فضایی نمونه‌ها قابل تشخیص است. نمودار نشان می‌دهد که مقادیر حول خط مرکزی و در محدوده‌ی اطمینان ۹۵ درصد به‌شکل تصادفی توزیع شده و دارای نظم درونی می باشند. بنابراین، فرض نرمال بودن پذیرفتنی است، و از محور می‌توان برای تخمین percentiles استفاده کرد. افزون بر این، اختلاف مقدار متغیرها معنی‌دار نیست. در این نمودار، شاخص اندرسِن دارلینگ کوچک است و مقادیر P کم‌تر از مقدار خطای نوع اول است. با توجه به این نتایج، می‌توان نتیجه گرفت که توزیع نرمال رخ داده است. مجموعه شرایط فوق نشان می‌دهند که مدل خطی ساده‌ی مفروض مدلی قابل اطمینان است. در این نمودار، همه‌ی عواملی که در طول خط قرار می‌گیرند، قابل چشم پوشی‌اند، در حالی‌که عوامل بزرگ دور از خط واقع شده‌اند. عوامل مهمی که در این تحلیل آشکار می‌شوند، درصد وزنی زیرکونیا و برهم کنش زیرکونیا با ایتریا و هیدروکسی آپاتایت هستند.

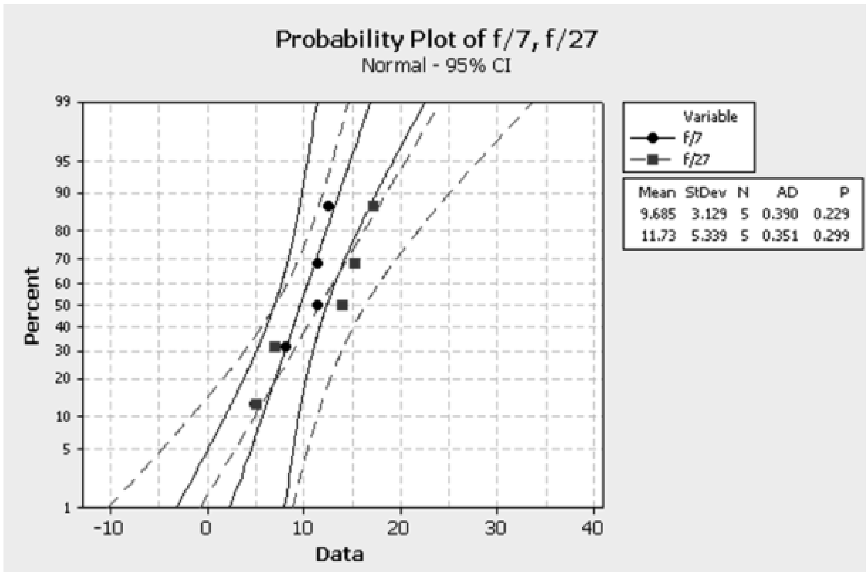
با توجه به این‌که در شکل (۱۳) مقدار p در توزیع باقی‌مانده بزرگ‌تر از ۰/۰۵ نرمال می‌باشد، مدل آزادسازی فلوراید به‌خوبی منطبق شده است.

نرم‌افزار مینی‌تَب قادر است که با منطبق کردن مدل‌های آزادسازی فلوراید در زمان‌های مختلف غوطه‌وری، بهترین منطقه‌ی ترکیبی را مشخص کند. با توجه به شکل (١٤) و با قرار گرفتن ٨ مدل مختلف بر روی هم، بهترین منطقه‌ی ترکیبی برای HA/YSZ که مناسب‌ترین عمل‌کرد در زمینه‌ی آزادسازی فلوراید را دارد، نشان داده شده است.

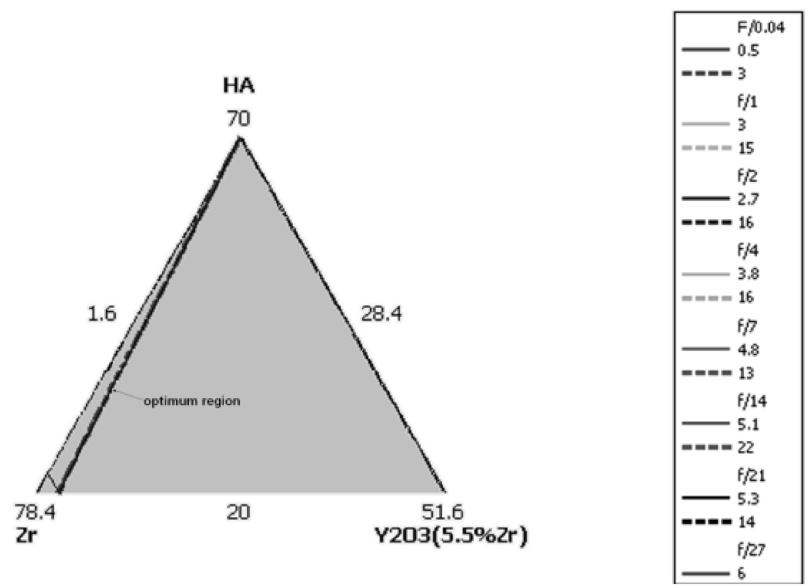
همان‌گونه که در شکل (۱۵) مشاهده می‌شود، با بهینه‌سازی پاسخ‌ها به‌نظر می‌رسد که ترکیب ۲۵/۸۹۱ درصد وزنی HA به‌همراه ۷۰/۲٤٦ درصد وزنی ZrO_2 و ۳/۸٦ درصد وزنی Y_2O_3 بهترین الگوی آزادسازی فلوراید را نشان خواهد داد.



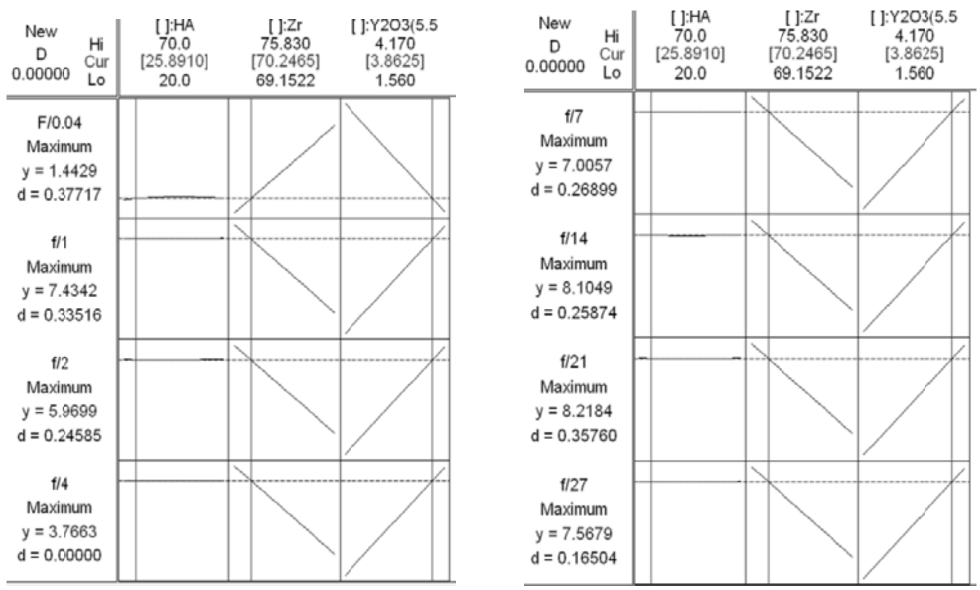
شکل ۱۲. trace Plot مربوط به آزادسازی فلوراید طی فرایند ۷ (الف) و ۲۷ (ب) روز غوطه‌وری



شکل۱۳ نمودار احتمال نرمال برای آزادسازی فلوراید پس از ۷ و ۲۷ روز غوطه‌وری



شکل ١٤ نمودار overlaid contour plot



شکل ۱۵ تأثیر ترکیب نانو ماده‌ی مرکب بر الگوی آزادسازی فلوراید GIC

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، نانو ماده‌ی مرکب HA/YSZ به‌روش سُل–ژِل سنتز شد، و با توجه به نتایج حاصل از STA در دمای ۷۵۰ °C به‌عنوان دمای بهینه، کلسینه شد. تحلیل ساختاری نانو ماده‌ی مرکب کلسینه شده نشان‌دهنده‌ی حضور هیدروکسی آپاتایت پایدار و هم‌چنین، حضور زیرکونیا با ساختار تتراگونال بود. تشکیل زیرکونیا با این ساختار در حضور ۳ درصد مولی‌ایتریا رخ داد. تأثیر نانو ماده‌ی مرکب HA/YSZ سنتز شده بر آزادسازی فلوراید از GIC مطالعه شد. نتایج نشان دادند که نانو ماده‌ی مرکبی با ترکیب ۲۰ درصد وزنی HA به‌همراه ۷۵/۸۳ درصد وزنی ZrO_2 و ٤/۱۷ درصد وزنی Y_2O_3، بهترین ترکیب افزودنی برای بهبود آزادسازی فلوراید در سیمان می‌باشد. افزون بر این، یافته‌ها نشان دادند که حضور ۵ درصد وزنی از HA/YSZ در سیمان دندانی، الگوی آزادسازی فلوراید را به‌میزان دو برابر بهبود می‌بخشد.

از روش MD برای تحلیل داده‌ها و بررسی تأثیر نانو ماده‌ی مرکب بر فرایند آزادسازی سیمان GIC استفاده شد. نتایج حاصل از تحلیل داده‌ها نشان دادند که نانو ماده‌ی مرکبی با ترکیب ۲۵/۸۹ درصد وزنی HA به‌همراه ۷۰/۲٤ درصد وزنی ZrO_2 و ۳/۸٦ درصد وزنی Y_2O_3، بهترین الگوی آزادسازی فلوراید را نشان می‌دهد. ترکیب بهینه‌ی معرفی شده با استفاده از روش MD، شباهت زیادی با نتایج تجربی داشت.

قدردانی

به‌این وسیله از پرسنل آزمایشگاه فناوری نانو و آزمایشگاه شیمی پژوهشکده‌ی علوم و صنایع غذایی به‌خاطر مساعدتشان در انجام این پژوهش قدردانی می‌شود.

مراجع

1. Moshaverinia, A., Ansari, S., Moshaverinia, M., Roohpour, N., Darr, J. A., and Rehman, I., “Effect of

hydroxyapatite and flouroapatite nanobioceramic into conventional glass ionomer cement (GIC)", Acta Biomaterialia, Vol. 4, pp. 432-440, (2008).

2. Goenka, S., Balub, R., and Kumar, T. S. S., "Effects of nanocrystalline calcium deficient hydroxyapatite incorporation in glass ionomer cements", Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, Vol. 7, pp. 69-76, (2012).
3. Hengrakool, C., Pearson, G. J., and Wilson, M., ″Interaction between GIC and S. Sanguis biofilms: Antibactrial properties and changes of surface hardness″, Journal of Dentistry, Vol. 34, pp.588-595, (2006).
4. Gu, Y. W., Yap, A. U. J., Cheang P., and Khor, K. A., " Effect of incorporation of HA/ZrO_2 into glass cement (GIC)", Biomaterials, Vol. 26, pp. 713-720, (2005).
5. Moshaverinia, A., Ansari, S., Movasaghi, Z., Billington, R. W., Darr J. A., and Rehman, I. U., " Modification of conventional glass-ionomer cements with N-vinylpyrrolidone containing polyacids, nano-hydroxy and fluoroapatite to improve mechanical properties", Dental Material, Vol. 24, pp. 1381–1390, (2008).
6. Lucas, M. E., Arita, K., and Nishino, M.,"Toughness, bonding and fluoride-release properties of hydroxy- appatite -added glass ionomer cement", Biomaterials, Vol. 24, pp. 3787–3794, (2003).
7. Cales, B., Stefani, Y., and Lilley, E.," Long-term in vivo and in vivo aging of a zirconia ceramic used in orthopaedy",Journal of Biomedical Materials Research, Vol. 28, pp. 619-624, (1994).
8. Uo, M., Sjoren, G., Sundh, A., Watari, F., Bergman, M., and Lerner, U.," Cytotoxicity and bonding property of dental ceramics ", Dental Material, Vol. 19, pp.487-492, (2003).
9. Gu, Y. W., Yap, A. U. J., Cheang, P., and Khor, K.A., " Development of zirconia-glass ionomer cement composite", Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 51, pp. 508-514, (2005).
10. Lee, T. M., Tsai, R. S., Chang, E., Yang, C. Y., and Yang, M. R., "Biological responses of neonatal rat calvarial osteoblast on plasma-sprayed HA/ZrO_2 composite coating", Journal of Materials Science: Materials in Medicine, Vol.13, pp. 281-287 (2002).
11. Chang, J-D., and Billua, K., "Bioceramics and Alternative Bearings in joint Arthoplasty", 12th Biolox Symposium Seoul, Republic of Korea 7-8. (2007).
12. Sung, Y. M., Shin, Y. K., and Ryu, J. J., "Preparation of hydroxyapatite/zirconia bioceramic nanocomposites for orthopedic and dental prosthesis application", Nanotechnology, Vol. 18, pp. 065602, (2007).
13. Chiu, C.Y., Hsu, H. C., and Tuan, W. H., "Effect of zirconia addition on the microstructural evolution of porous hydroxyapatite", Ceramic. International, Vol. 33 pp. 715–718, (2007).
14. Feng, W., Sena, L. M., Penga, L. Y., and Xin, Q. B. D. Y., "A simple sol–gel technique for preparing hydroxyapatite nanopowders", Materials Letters, Vol. 59, pp. 916–919 (2005).
15. Salehi, S., and Fathi M. H., "Fabrication and characterization of sol–gel derived Hydroxyapatite/ zirconia Composite nanopowders with various yttria contents", Ceramic. International, Vol. 36, pp.

1659-1667, (2010).

16. Chen, Y., Dong, Z., and Miao, X., ″ The Effect of Yttria-Stabilized Zirconia on the Properties of the Fluorine–Substituted Hydroxyapatite Ceramics Prepared by Pressureless Sintering″, Journal of Biomimetics, Biomaterials and Tissue Engineering., Vol. 1, pp57-68, (2008).
17. Sanosh, K. P., Chu, M. C., Balakrishnan, A., Lee, Y. J., Kim T.N., and Cho, S. J., "Synthesis of nano hydroxyapatite powder that simulate teeth particle morphology and composition", Current Applied Physics, Vol. 9, pp 1459-1462, (2009).
18. Douglas, C.M., "Introduction to Linear Regression Analysis", Second Edition, John Wiley & Sons, Inc., New York, pp. 8-15, (1996).
19. Armstrong, N. A., "Pharmaceutical experimental design and interpretation", Bocaraton: Taylor & Francis Group; (2006).
20. Dental Standards Committee, BS 6039:1981 BritishStandard Specification for Dental Glass Ionomer Cements, BritishStandard Institution, (1981).
21. Balamurugan A., Balossier G., and Kannan S., ″Electrochemical and structural characterisation of zirconia reinforced hydroxyapatite bioceramic sol–gel coatings on surgical grade 316L SS for biomedical applications″, Ceramic. International, Vol. 33, pp.605–614, (2007).
22. Silva, V.V., and Lameiras, F.S., "Synthesis and characterization of composite powders of partially stabilized zirconia and hydroxyapatite", Materials Characterization, Vol. 45, pp. 51–59, (2000).
23. Chandradass, J., Han, K-S., and Bae, D-S., "Synthesis and characterization of zirconia-and silica-doped zirconia nanopowder by oxalate processing", Journal of Materials Processing Technology, Vol. 206, pp. 315-321, (2008).
24. Guo, H., Khor, KA. Boey, YC, and Miao, X., "Laminated and functionallygraded hydroxyapatite/ yttria stabilized tetragonal zirconia composites fabricated by spark plasma sintering", Biomaterials, Vol. 24, pp. 667–75, (2003).
25. Zhan, Z., and Zeng, H.C., "A catalyst- free approach for sol-gl synthesis of highly mixed ZrO_2-SiO_2 Oxide", Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 243, pp. 26-38, (1999).
26. Chandradass, J., Han, K-S., and Bae, D-S., "Synthesis and characterization of zirconia-and silica-doped zirconia nanopowder by oxalate processing", Journal of Materials Processing Technology, Vol. 206, pp.315-321, (2008).
27. Lucas, M. E. M., and Nishino, K.A.,″Toughness, bonding and fluoride-release properties of hydroxyapatite-added glass ionomer cement″, Biomaterials, Vol. 24, pp. 3787–3794, (2003).
28. Aoki, H., ″Science and medical application oh hydroxyapatite″, Tokyo: Takayama Press system center Co., Inc, pp. 27-30, (1991).
29. Wilson, A. D., and Mclean, J. W., ″Glass inomer cement″, Chicago, Quintesence Publishing Co, (1998).
30. Verbeeck, R. M. H., DeMaeyer, E. A. P., Marks, L. A. M., DeMoor, R. J. G., DeWitte A. M. J. C.,

and Trimpeneer, L. M., ″Fluoride release process of (resin-modified) glass-ionomer cements versus (polyacid-modified) composite resins″, Biomater., 19, pp.509-519, (1998).

31. Yap, A. U., Tham, S. Y., Zhu, L. Y., and Lee, H. K.,″ Short term fluoride release from various aesthetic restorative materials″, Oper. Dent. 27, pp.259-265, (2002).